

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/076448 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07F 9/6574**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/13418

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2002 (28.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 10 918.4 13. März 2002 (13.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **OXENO OLEFINCHEMIE GMBH** [DE/DE];  
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: **BORGMAN, Cornelia** [DE/DE]; Reitzenste-  
instrasse 8, 45657 Recklinghausen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **OXENO OLEFIN-  
CHEMIE GMBH**; Intellectual Property Management,  
Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 03/076448 A1**

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR THE PRODUCTION OF BIPHOSPHITES

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BISPHOSPHITEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of biphosphites which comprise dioxaphosphorinone compo-  
nents.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bisphosphiten, die Dioxaphospho-  
rinon-Bausteine enthalten.

### Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Bisphosphiten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Bisphosphiten, die Dioxaphosphorinon-Bausteine enthalten.

5

Phosphite finden vielseitige Anwendungen in unterschiedlichen Bereichen. Von industrieller Bedeutung ist vor allem ihre Verwendung als Antioxidantien, als Hitzestabilisatoren in Polymeren wie PVC (= Polyvinylchlorid) und insbesondere als Liganden für Übergangsmetall-Katalysatoren.

10

Eine Übersicht zu den wichtigen Homogenkatalysatoren mit Phosphit-Liganden findet man beispielsweise in B. Cornils, W. A. Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, 1996, Seiten 29-187, 465-486.

- 15 Von den homogenkatalysierten Reaktionen wurden die Hydrocyanierung und insbesondere Carbonylierungsreaktionen wie die Hydroformylierung nachhaltig durch Phosphit-Liganden beeinflusst. Eine Zusammenfassung über Rhodium-katalysierte Hydroformylierungen mit Phosphit-Liganden ist in P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver, Catalysis by Metal Complexes, Vol. 22 Rhodium Catalyzed Hydroformylation, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000, 20 Seiten 35-62, 107-130, 145-188, 233-252, 253-280, abgefaßt worden.

Innerhalb der Gruppe der Phosphite sind chelatisierende Phosphite, insbesondere Bisphosphite, als Liganden für Metallkomplexe von besonderer Bedeutung. Dies beruht darauf, dass Bisphosphite stabilere Komplexe mit dem entsprechenden Zentralmetallatom eingehen und 25 dadurch dessen katalytische Eigenschaften langanhaltender mitbestimmen.

In DE 100 53 272.1 werden Bisphosphite mit Dioxaphosphorinon-Bausteinen beschrieben. In der dort beschriebenen Synthese werden Hydroxy-Verbindungen in Gegenwart der starken Base Butyllithium mit Phosphortrichlorid umgesetzt. Aufgrund des Gefährdungspotentials der 30 Selbstendzündlichkeit von Butyllithium an der Luft, sind besondere und aufwendige Maßnahmen bei dessen Handhabung erforderlich.

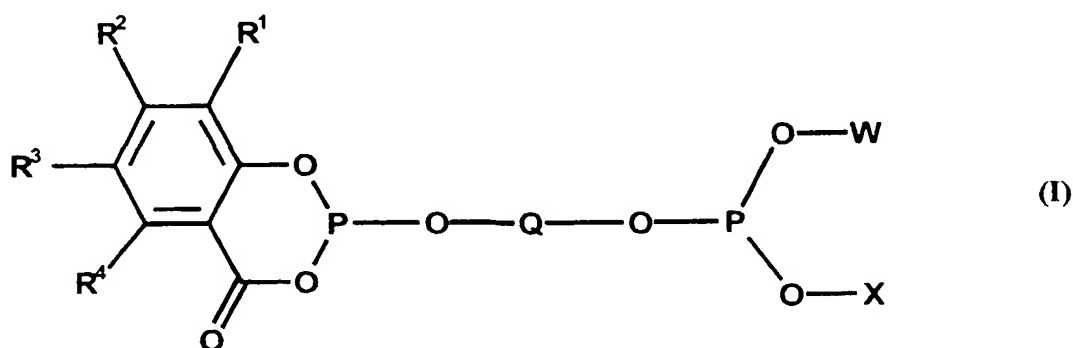
In BE 667 036 (Farbwerke Hoechst AG, 1966) wird der Baustein 2-Chlor-1,3-dioxa-2-

phospha-anthracen-4-on durch Umsetzung von 2-Hydroxynaphthalin-1-carbonsäure mit Phosphortrichlorid erhalten. Das entstehende Chlorwasserstoffgas wird durch Erhitzen unter Rückfluss aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben. In einer zweiten Variante wird durch Zugabe von wässriger Natronlauge aus 2-Hydroxynaphthalin-1-carbonsäure zunächst das Dinatriumsalz erhalten, anschließend wird das Wasser durch eine azeotrope Destillation entfernt und schließlich das Dinatriumsalz mit Phosphortrichlorid umgesetzt. Die Nachteile bei diesem Verfahren sind zum einen das Erzeugen des korrosiven Gases Chlorwasserstoff und zum anderen das aufwendige Entfernen von Wasser.

- 10 Die Verwendung der Phosphite in großtechnischen Prozessen, z. B. als Ligand bei der Metallkatalysierten Hydroformylierung von Olefinen, macht es erforderlich, diese Verbindungen in ebenfalls großtechnischen Mengen herzustellen.

Es bestand daher der Bedarf, die bekannten Synthesen von Bisphosphiten mit Dioxaphosphorinon-Bausteinen dahingehend zu verbessern, dass sie sicher und einfacher auszuführen und für einen großtechnischen Prozess anwendbar werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Bisphosphiten der Formel I:



mit  $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$ , aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-CF_3$ ,  $-OR^7$ ,  $-COR^7$ ,  $-CO_2R^7$ ,  $-CO_2M$ ,  $-SR^7$ ,  $-SO_2R^7$ ,  $-SOR^7$ ,  $-SO_3R^7$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NR^7R^8$ ,  $NR^7R^8$ ,  $N=CR^7R^8$ ,  $NH_2$ , wobei  $R^1$  bis  $R^4$  eine gleiche oder unterschiedliche

25

Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

$R^7, R^8 = H$ , substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

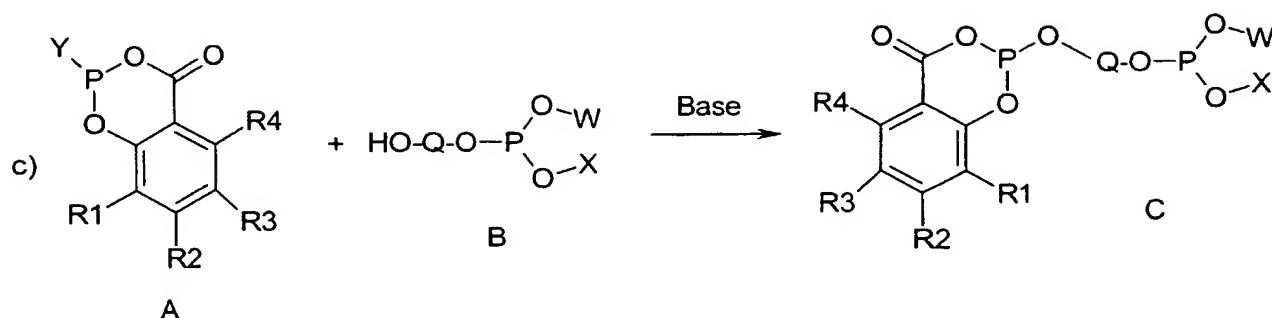
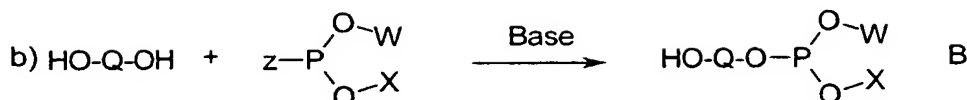
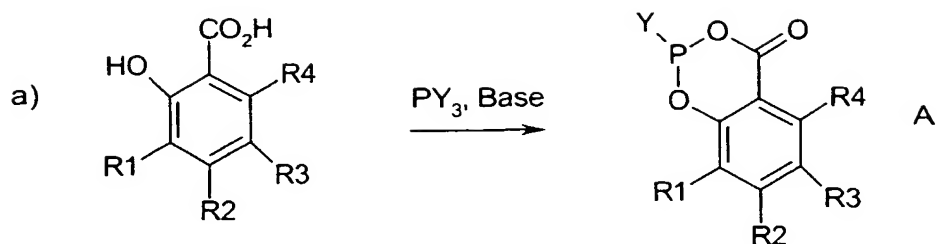
5 M = Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion

Q = zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

Z, Y = Cl, Br, I

10 W, X = aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können, wobei die Reaktionssequenz

15



durchgeführt wird,

und die Reaktionsschritte a), b) und c) in aprotischen und unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden.

5

Eine Aufarbeitung der Produkte nach den Reaktionsschritten a) – d) ist nicht erforderlich, es ist ausreichend, die ausgefallenen Feststoffe (Säure-Base-Addukt) abzufiltrieren und die so erhaltene Mischung ohne weitere Reinigung im folgenden Reaktionsschritt einzusetzen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann daher diskontinuierlich oder kontinuierlich, z. B. in einer

10

Rührkesselskaskade mit entsprechenden Filtereinrichtungen durchgeführt werden.

In den verwendeten aprotischen Lösemitteln wie z. B. Toluol sind die Halogenwasserstoff-

Basen-Produkte unlöslich und fallen als Feststoff an bzw. im Idealfall aus der Lösung aus.

Das aprotische Lösungsmittel sollte so gewählt werden, das außer dem Säure-Base-Addukt alle Produkte und Edukte in diesem Lösungsmittel löslich sind. Es ist jedoch möglich, dass auch  
5 die Zwischenprodukte A und/oder B nur schlecht löslich sind; diese Zwischenprodukte werden jedoch im Laufe der Reaktion in ein bevorzugtes gut lösliches Endprodukt umgesetzt.

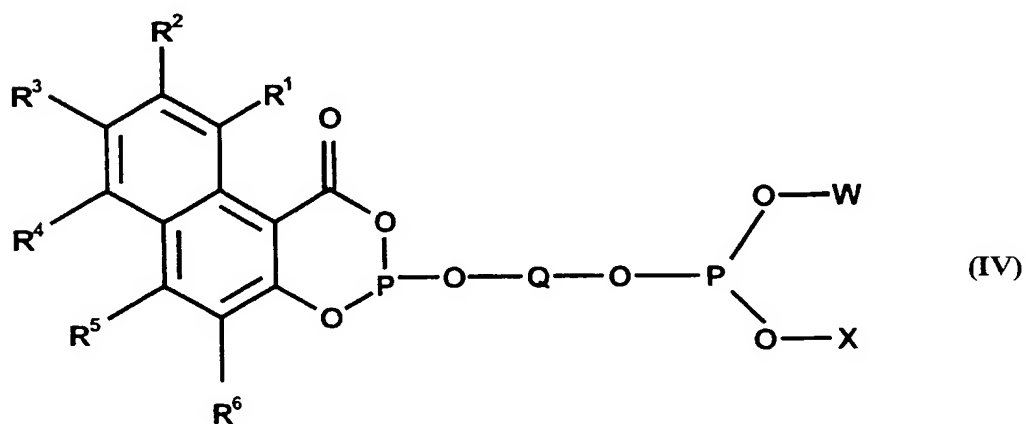
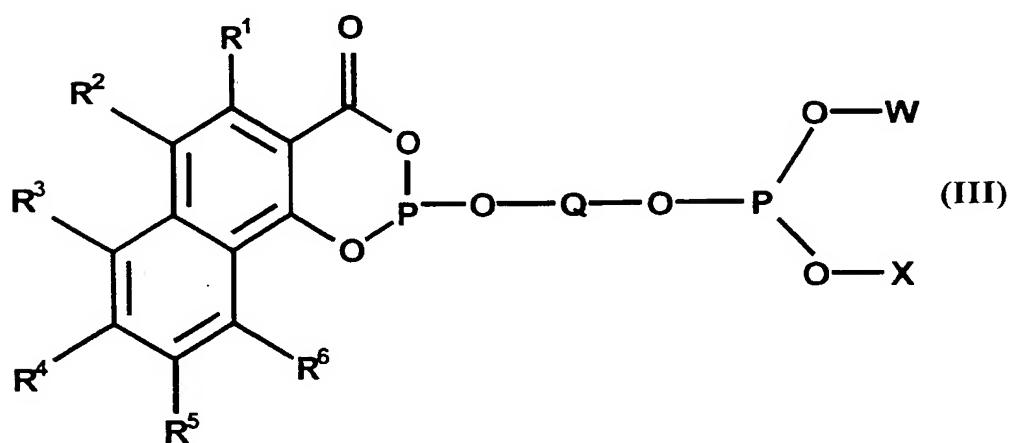
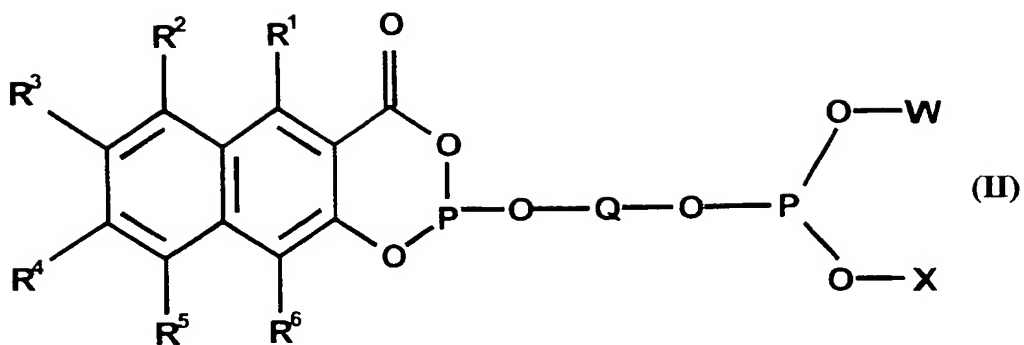
Der Vorteil bei dieser Verfahrensweise ist, dass das unlösliche Halogenwasserstoff-Basen-Produkt durch einfache Filtration aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann, wobei das  
10 Zwischenprodukt-enhaltende Filtrat ohne Isolierung unverändert für die nächste Stufe eingesetzt werden kann. Im einfachsten Fall des Verfahrens muss erst das Endprodukt isoliert und gereinigt werden. Da im Vergleich zur eigentlichen Reaktion die Schritte der Isolierung und Reinigung einen größeren Zeitraum beanspruchen, kann bei dieser Verfahrensweise Zeit und somit Kosten gespart werden.

15 Als Base werden in Verfahren gemäß der Erfindung bevorzugt tertiäre Amine wie Tri-n-propylamin, Diisopropylisobutylamin, N-Cyclohexalldimethylamine, N-Methylmorpholin, N-Methylpiperidin, N-Methylpyrrolidin, N,N,N,N-Tetramethylethylendiamin, DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-7), DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.9]non-5-en, bevorzugt  
20 Triethylamin eingesetzt.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cyclohexan.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst auch die Herstellung von Verbindungen, bei denen  
25 zwei der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  in Formel I benzanneliert sind, d. h. jeweils  $R^1$  und  $R^2$ ,  $R^2$  und  $R^3$  oder  $R^3$  und  $R^4$  können über einen aromatischen Ring miteinander verknüpft sein. Es sind somit drei Isomere realisierbar, die auch als Ligandensystem getrennt oder miteinander verwendet werden können. Die erfindungsgemäß hergestellten Bisphosphite der Formel I können daher auch Verbindungen gemäß den Formeln II, III und IV sein.

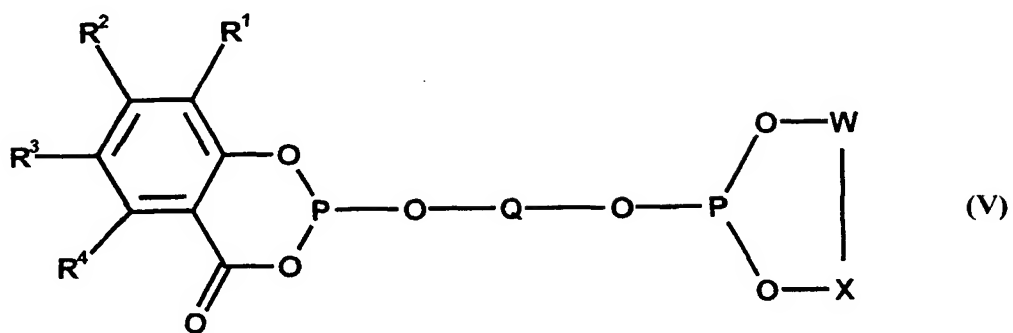
30



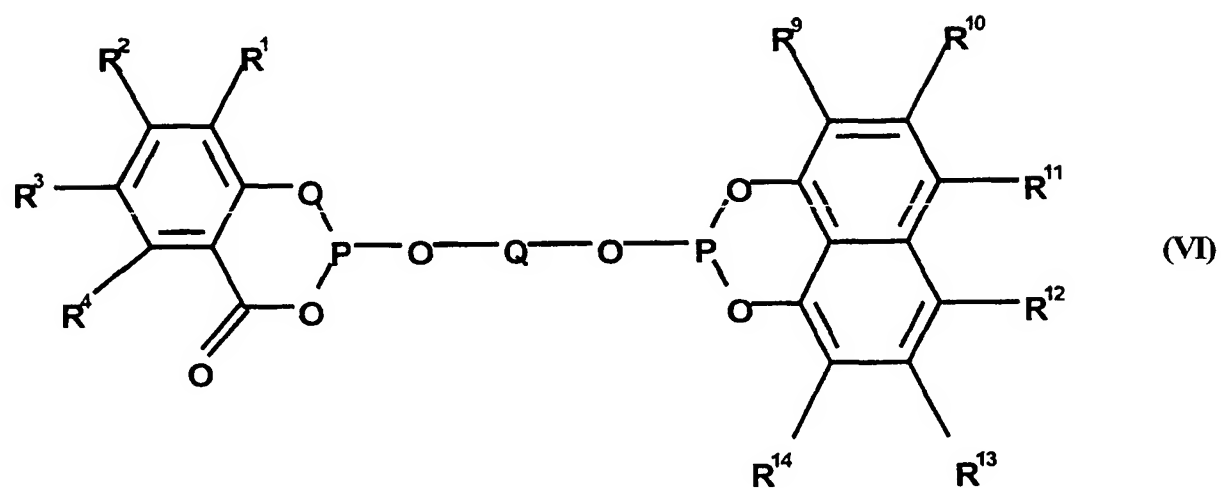
Die Bedeutungen der Reste  $R^1$  bis  $R^6$  entsprechen denen der für Formel I definierten Bedeutungen für  $R^1$  bis  $R^4$ . Es ist möglich, dass diese Reste wiederum eine kovalente

10 Verknüpfung miteinander aufweisen bzw. benzanneliert sind.

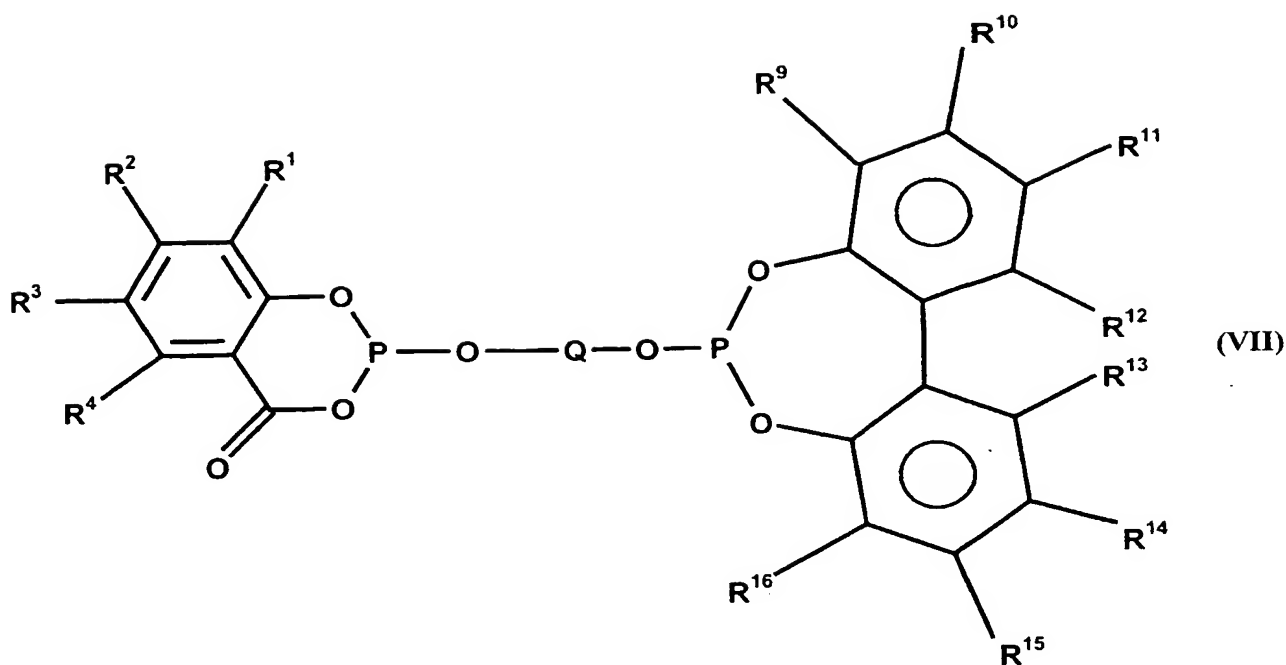
Mit den erfindungsgemäßen Verfahren können auch Bisphosphite der Formeln V, VI und VII hergestellt werden.



5







- wobei W und X aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen bedeuten, X und W gleich oder unterschiedlich oder
- 5 kovalent mit einander verknüpft sein können
- und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und Q die bereits genannten Bedeutungen besitzen.
- $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  stehen für H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,
- 10 F, Cl, Br, I,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OR}^{25}$ ,  $-\text{COR}^{25}$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^{25}$ ,  $-\text{CO}_2\text{M}$ ,  $-\text{SR}^{25}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^{25}$ ,  $-\text{SOR}^{25}$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^{25}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ ,  $\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ ,  $\text{N}=\text{CR}^{25}\text{R}^{26}$ ,  $\text{NH}_2$ , wobei  $R^9$  bis  $R^{16}$  eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können.
- M steht für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, oder Phosphoniumion.

- 15  $R^{25}$  und  $R^{26}$  können gleich oder unterschiedlich sein und jeweils für H, substituierte oder unsubstituierte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung stehen.

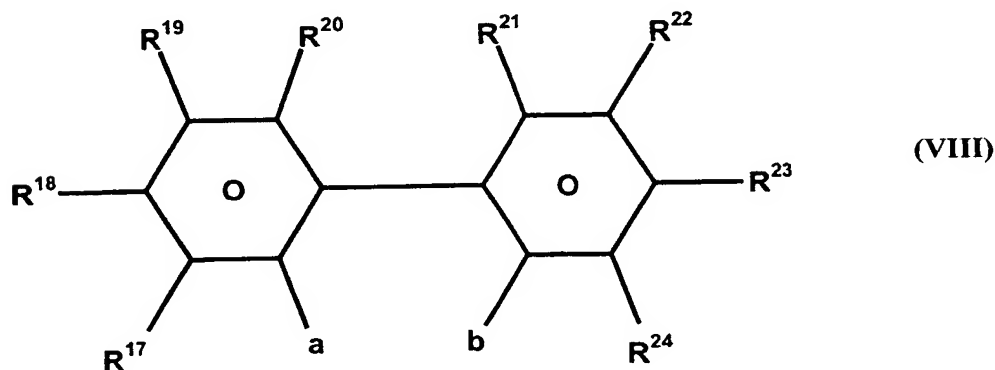
- Beispiele für Q sind bivalente Kohlenwasserstoffreste, die aliphatisch, alicyclisch, aliphatisch-alicyclisch, heterocyclisch, aliphatisch-heterocyclisch, aromatisch, aromatisch-aromatisch oder
- 20

aliphatisch-aromatisch sein können. Gegebenenfalls vorhandene Ringsysteme können ihrerseits mit den oben genannten Kohlenwasserstoffresten substituiert sein. In offenkettigen Strukturelementen können eine oder mehrere Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder  $\text{NR}^1$  und/oder  $\text{NH}$  und/oder eine oder mehrere  $\text{CH}$ -Gruppen durch Stickstoff ersetzt sein.

Bevorzugt steht Q für bivalente Reste, die aromatische Gruppen enthalten. Q kann beispielsweise ein Phenylenrest, Naphthylenrest, ein zweiwertiger Bisarylenrest oder ein bivalenter Rest eines Diphenylethers sein. Weiterhin kann Q die allgemeine Struktur -Ar-V-Ar- haben. Darin bedeutet Ar einen mono- oder oligocyclischen bivalenten aromatischen Rest. V steht entweder für eine direkte Bindung oder für eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe  $-\text{CR}^{27}\text{R}^{28}-$ , wobei  $\text{R}^{27}$  und  $\text{R}^{28}$  für Wasserstoff und/oder aliphatische und/oder aromatische Reste mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen stehen, die darüber hinaus Heteroatome enthalten können. Weiterhin können die Reste  $\text{R}^{27}$  und  $\text{R}^{28}$  zu einem oder mehreren Ringen verknüpft sein, d. h. eine kovalente Bindung aufweisen.

Von den Bisphosphiten nach den allgemeinen Formeln I, II, III, IV, V, VI und VII sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen der Rest Q für einen Kohlenwasserstoffrest (Bisarylenrest) nach der allgemeinen Formel VIII steht

20



mit

$\text{R}^{17}, \text{R}^{18}, \text{R}^{19}, \text{R}^{20}, \text{R}^{21}, \text{R}^{22}, \text{R}^{23}, \text{R}^{24} = \text{H}$ , aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatisch-aromatischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -

25

$\text{CF}_3$ ,  $-\text{OR}^{25}$ ,  $-\text{COR}^{25}$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^{25}$ ,  $-\text{CO}_2\text{M}$ ,  $-\text{SR}^{25}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^{25}$ ,  $-\text{SOR}^{25}$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^{25}$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  
 $-\text{SO}_2\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ ,  $\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ ,  $\text{N}=\text{CR}^{25}\text{R}^{26}$ ,  $\text{NH}_2$ , wobei  $\text{R}^{17}$  bis  $\text{R}^{24}$  eine gleiche oder unterschiedliche  
Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

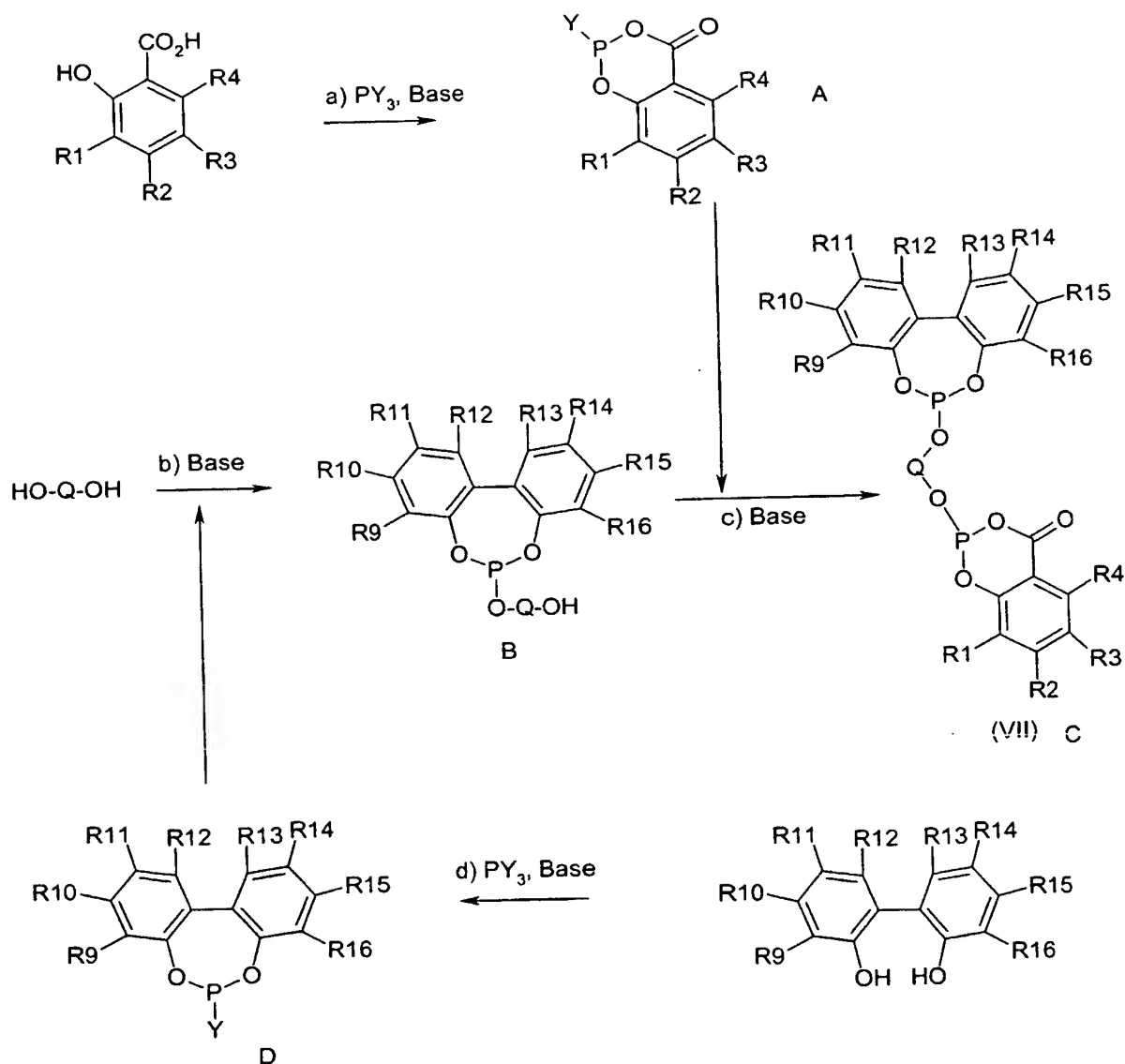
$\text{R}^{25}$ ,  $\text{R}^{26} = \text{H}$ , substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer

- 5 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,

$\text{M} = \text{Alkalimetall-}$ ,  $\text{Erdalkalimetall-}$ ,  $\text{Ammonium-}$ ,  $\text{Phosphoniumion-}$ ,

wobei die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dieses Substituenten im Strukturelement O-Q-O in den Verbindungen der Formeln I bis VII stehen.

- 10 Die folgende Reaktionssequenz soll das erfindungsgemäße Verfahren am Beispiel der Verbindung VII verdeutlichen,



wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^9$  bis  $\text{R}^{16}$  die obengenannten Bedeutungen besitzen,  $\text{PY}_3$  Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphortriiodid sein kann und mit Basen ein tertiäres Amin wie Triethylamin gemeint ist.

5

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besitzen W und X eine kovalente Verknüpfung und das in Reaktionsschritt c) eingesetzte entsprechende Edukt gemäß Reaktionsschritt d) wird mit einem aprotischen und unpolaren Lösungsmittel gemäß aus folgendem Schema d) hergestellt.



Alternativ zu dieser Route ist es möglich, dass zunächst das Zwischenprodukt **A** mit dem Diol  
 5 HO-Q-OH reagiert und anschließend das Zwischenprodukt **B** eingebracht wird.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Lösemittel sind selbstverständlich  
 gegenüber den Reaktanden inert. Sie müssen so ausgewählt werden, dass sie zum einen die  
 Reaktanden ausreichend gut lösen und zum anderen das entstehende Halogenwasserstoff-  
 10 Produkt nicht lösen, so dass dieses Nebenprodukt während der Reaktion ausfällt. Diese  
 Anforderungen werden von aprotischen und unpolaren Lösemittel wie Toluol erfüllt.

Die eingesetzten Lösemittel müssen weitestgehend wasser- und sauerstofffrei sein, dabei  
 werden Lösemittel mit einem Wassergehalt von 0 – 500 ppm bevorzugt, besonders bevorzugt  
 15 von 0 – 250 ppm. Der Wassergehalt kann beispielsweise durch das Verfahren nach  
 Karl Fischer bestimmt werden.

Die Trocknung des Lösemittel kann durch Destillation des Lösemittels über ein geeignetes  
 Trockenmittel oder durch Durchströmen des Lösemittels durch eine beispielsweise mit  
 20 Molekularsieb 4 Å gefüllte Kartusche oder Säule geschehen.

Die Verfahrensschritte a), b), c) und d) laufen vorzugsweise bei Temperaturen von –80 °C bis  
 150 °C ab; in den meisten Fällen hat es sich bewährt, bei Temperaturen von –20 °C bis 110 °C,  
 besonders bevorzugt bei 0°C bis 80 °C, zu arbeiten.

25

Das Halogenwasserstoff-Base-Adukt wird aus dem Reaktionsgemisch durch Filtration nach  
 mindestens einem, bevorzugt nach jedem, der Reaktionsschritte a), b), c) oder d) entfernt.  
 Dabei werden feste Bestandteile aus der Lösung beim Durchströmen einer porösen Schicht,  
 dem Filtermittel, das für die Lösung durchlässig ist und den Feststoff zurückhält. Methoden der  
 30 Filtration sind in C. Alt, Filtration, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl.,

Verlag Chemie, Weinheim, 1972, Bd.B2, Kapitel 9 und 10 zusammengefasst.

Zur Überprüfung der Verfahrensschritte a), b), c) und d) kommen allgemeine Analytikmethoden in Frage, wie Massenspektroskopie (MS), mit Massenspektroskopie-gekoppelte oder ungekoppelte Gaschromatographie (GC/MS oder GC), mit  
5 Massenspektroskopie-gekoppelte oder ungekoppelte Flüssigchromatographie (LC/MS oder MS) oder Kernresonanzspektroskopie (NMR).

Die Verfahrensschritte a), b), c) und d) werden unter Schutzgas, wie Stickstoff oder Argon  
10 aufgrund der Oxidationsempfindlichkeiten der Reaktanden durchgeführt.

Die Verfahrensschritte b) und c) können im Eintopf-Verfahren nacheinander ohne Unterbrechung durchgeführt werden, so dass die Anzahl der Verfahrensschritte minimiert werden kann.

15

### Beispiele

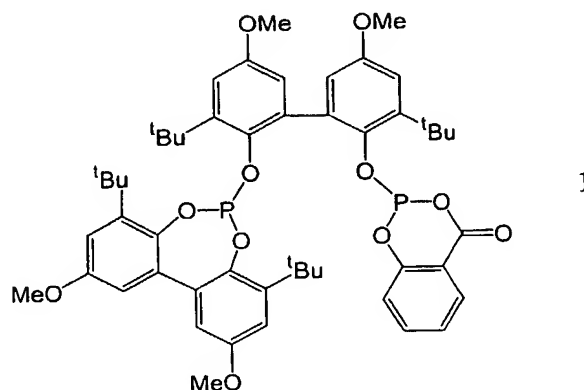
Die nachfolgenden Beispieln wurde mit Hilfe der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt, obgleich die Synthese auch im kg-Maßstab möglich ist.

20

#### Beispiel 1

Herstellung von Verbindung 1

25



ml (51,6 g; 0,51 mol) Triethylamin und 14,8 ml (23,3 g; 0,17 mol) Phosphortrichlorid hinzu. Diese Lösung wird unter Rühren bei 0 bis 4 °C innerhalb von 40 min tropfenweise zu der Salicylsäure-Toluol-Mischung gegeben. Nach vollendeter Zugabe wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt das entstehende Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus, dieser über eine Fritte abgetrennt wird. Das Filtrat wird per GC/MS analysiert und bis zur weiteren Umsetzung beim Verfahrensschritt d) aufbewahrt.

Verfahrensschritt b)

35,8 g (0,1 mol) 3,3'-Tertiärbutyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl werden mit 180 ml Toluol und 46 ml (= 33,4 g; 0,33 mol) Triethylamin versetzt und unter Rühren gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren tropfenweise innerhalb von 1 h 30 min bei einer Temperatur von 0 bis 4 °C zu einer Lösung von 8,77 ml (= 13,8 g; 0,1 mol) Phosphortrichlorid in 80 ml Toluol gegeben. Nach vollendeter Zugabe wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt das entstehende Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus. Dieser wird mit Hilfe einer Fritte abgetrennt, das Filtrat wird per GC/MS analysiert und bis zur weiteren Umsetzung beim Verfahrensschritt c) aufbewahrt.

Verfahrensschritt c)

In einem 1 l Schlenkrohr werden 35,8 g (0,1 mol) 3,3'-Tertiärbutyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl in 300 ml Toluol und 13,9 ml (= 10,12 g; 0,1 mol) Triethylamin unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wird die im Verfahrensschritt b) hergestellte, das Zwischenprodukt **B** enthaltende Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h tropfenweise zugegeben. Nach vollendeter Zugabe werden noch weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff ausfällt. Zur Prüfung auf vollständigen Umsatz wird die Lösung der Reaktionsmischung mittels LC/MS untersucht. Haben sich die Ausgangsverbindungen noch nicht vollständig umgesetzt, wird das Reaktionsgemisch für 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid über eine Fritte abfiltriert und das Filtrat zur weiteren Verarbeitung im Verfahrensschritt d) aufbewahrt.

## Verfahrensschritt d)

Zu dem Filtrat aus dem Verfahrensschritt c), das das Zwischenprodukt C enthält, werden 15,9 ml (= 11,57 g; 0,11 mol) Triethylamin gegeben. Zu dieser Lösung wird bei 0 °C innerhalb von 2,5 h tropfenweise das Filtrat aus dem Verfahrensschritt a), das das Zwischenprodukt A enthält, zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und noch weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid über eine Fritte abfiltriert. Nachdem das Lösemittel des Filtrats im Ölpumpenvakuum abdestilliert ist, wird der Rückstand mit 400 ml Acetonitril aufgeschlämmt, das Produkt über eine Fritte abfiltriert, der Rückstand zweimal mit 50 ml Acetonitril gewaschen und schließlich im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Gesamtausbeute: 40 – 60 % (bezogen auf die Biphenyl-Verbindung)

Reinheit ( $^{31}\text{P}$ -NMR): > 99 %

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  119.2 (m); 119.8 (m); 139.5 (m); 140.1 (m);

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 1.02..1.26 (36 H); 3.67..3.74 (12 H); 6.43..7.99 (12 H);

FAB-MS: m/e 911 (100%, M+), 744 (18%), 387 (13%).

**Beispiel 2**

Verfahrensschritte a) und d) wie Beispiel 1.

Verfahrensschritt b) und c):

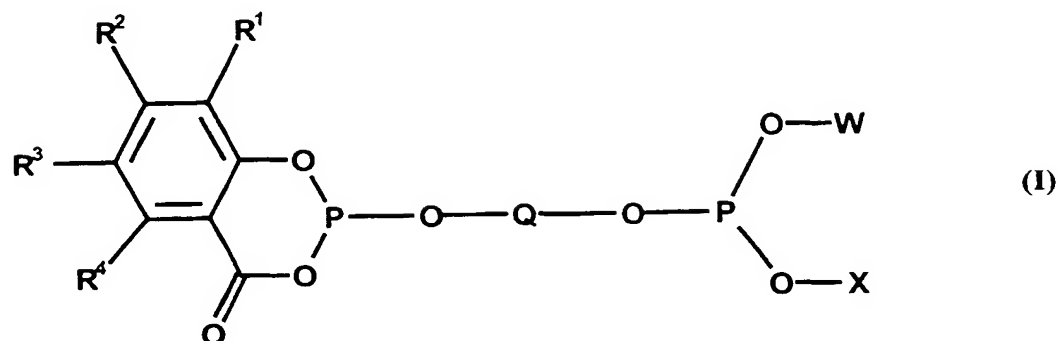
In einen 1 l Schlenkrohr werden 71,6 g (0,2 mol) 3,3'-Tertiärbutyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybisphenol in 450 ml Toluol und 59,9 ml (0,43 mol) Triethylamin unter Rühren gelöst. Die Hälfte dieser Lösung wird unter Rühren tropfenweise innerhalb von 1 h 30 min bei -20 °C zu einer Lösung von 8,77 ml (0,1 mol) Phosphortrichlorid in 80 ml Toluol gegeben.

Nach vollendeter Zugabe wird innerhalb von 2 h auf 0 - 4 °C erwärmt und weiter 2 h gerührt. Zu dieser Lösung wird innerhalb von 1 h 30 min bei 0 - 4 °C die 2. Hälfte der Bisphenyl/Triethylamin-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h gerührt. Zur Prüfung auf vollständigen Umsatz wird die Lösung der Reaktionsmischung mittels LC/MS untersucht. Haben sich die Ausgangsverbindungen noch nicht vollständig umgesetzt, wird das Reaktionsgemisch für 2 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Triethylammoniumchlorid über eine Fritte abfiltriert und das Filtrat zur weiteren Verarbeitung im Verfahrensschritt d) aufbewahrt.



**Patentansprüche:**

## 1. Verfahren zur Herstellung von Bisphosphiten der Formel I



5

mit  $R^1, R^2, R^3, R^4 = H$ , aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-CF_3$ ,  $-OR^7$ ,  $-COR^7$ ,  $-CO_2R^7$ ,  $-CO_2M$ ,  $-SR^7$ ,  $-SO_2R^7$ ,  $-SOR^7$ ,  $-SO_3R^7$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NR^7R^8$ ,  $NR^7R^8$ ,  $N=CR^7R^8$ ,  $NH_2$ , wobei  $R^1$  bis  $R^4$  eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

10

$R^7, R^8 = H$ , substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

15

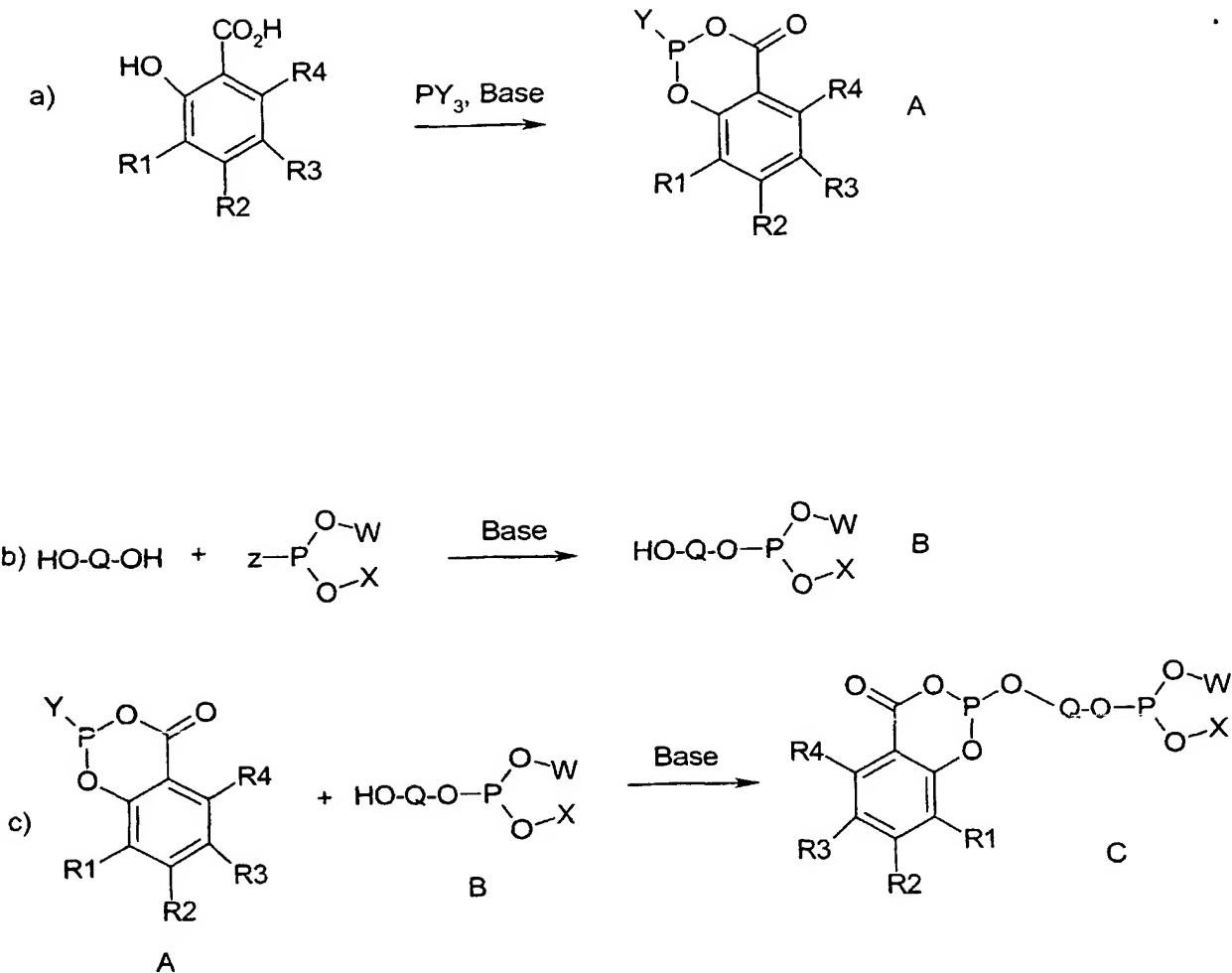
$M = \text{Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion}$

$Q = \text{zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,}$

20

$Z, Y = Cl, Br, I$

$W, X = \text{aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können, wobei die Reaktionssequenz}$



durchgeführt wird,

5

dadurch gekennzeichnet,

dass die Reaktionsschritte a), b) und c) in aprotischen und unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

10

dadurch gekennzeichnet,

dass als Base tertiäre Amine eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass als aprotisches und unpolares Lösungsmittel Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cyclohexan eingesetzt werden.

5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

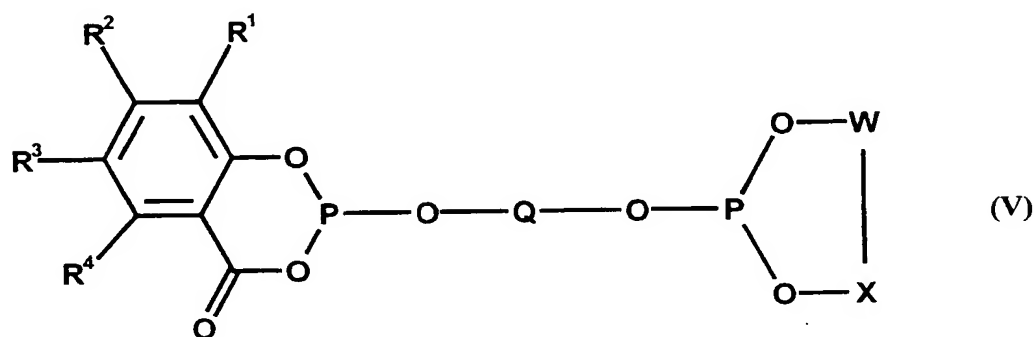
dass das Addukt Base • HY bzw. Base • HZ nach mindestens einem der Reaktionsschritte a), b) oder c) abfiltriert wird.

10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass W und X aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aromatisch-aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, mit einer kovalenten

15 Verknüpfung gemäß Formel V

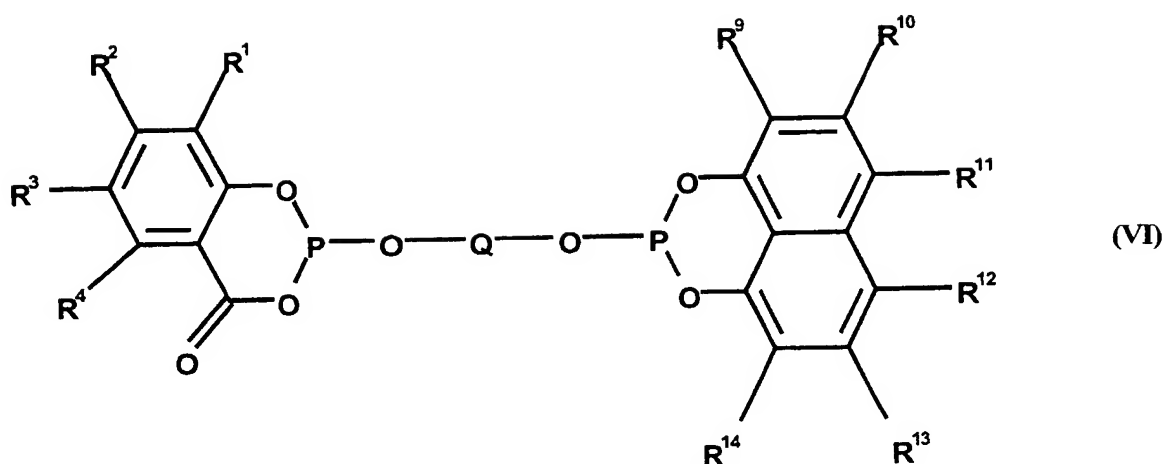


20 sind und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen und Maßgaben besitzen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass W und X aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen mit kovalenten Verknüpfungen gemäß Formel VI



sind,

5 mit  $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14} = H$ , aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatisch-aromatischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-CF_3$ ,  $-OR^{25}$ ,  $-COR^{25}$ ,  $-CO_2R^{25}$ ,  $-CO_2M$ ,  $-SR^{25}$ ,  $-SO_2R^{25}$ ,  $-SOR^{25}$ ,  $-SO_3R^{25}$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NR^{25}R^{26}$ ,  $NR^{25}R^{26}$ ,  $N=CR^{25}R^{26}$ ,  $NH_2$ , wobei  $R^9$  bis  $R^{14}$  eine gleiche oder  
 10 unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,  $R^{25}, R^{26} = H$ , substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

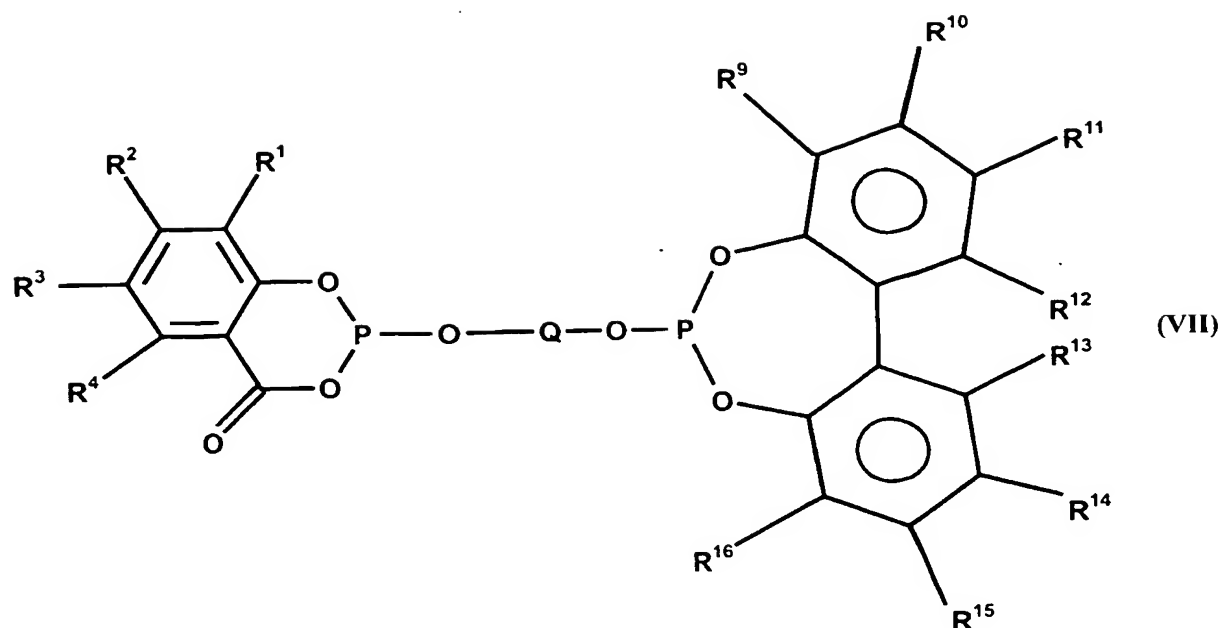
$M = \text{Alkalimetall-}, \text{Erdalkalimetall-}, \text{Ammonium-}, \text{Phosphoniumion und}$

15  $R^1, R^2, R^3, R^4$  und  $Q$  die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen und Maßgaben besitzen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass W und X aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen mit einer kovalenten Verknüpfung gemäß Formel VII



sind,

mit R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> = H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aromatisch-aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -CF<sub>3</sub>, -OR<sup>25</sup>, -COR<sup>25</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>25</sup>, -CO<sub>2</sub>M, -SR<sup>25</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>25</sup>, -SOR<sup>25</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>25</sup>, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, N=CR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, NH<sub>2</sub>, wobei R<sup>9</sup> bis R<sup>16</sup> eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> = H, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

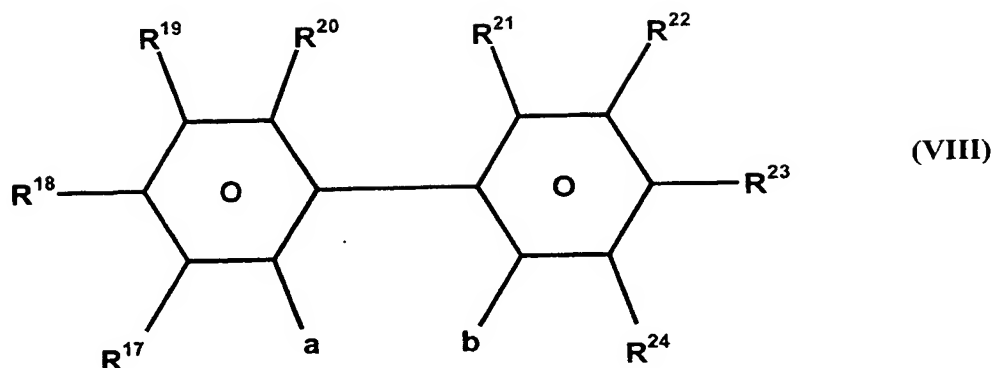
M = Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen und Maßgaben besitzen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Q ein Kohlenwasserstoffrest gemäß Formel VIII



ist,

mit  $R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = H$ , aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-  
 5 alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatisch-aromatischer,  
 aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlen-  
 stoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-CF_3$ ,  $-OR^{25}$ ,  $-COR^{25}$ ,  $-CO_2R^{25}$ ,  $-CO_2M$ ,  $-SR^{25}$ ,  $-SO_2R^{25}$ ,  $-SOR^{25}$ ,  
 $-SO_3R^{25}$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NR^{25}R^{26}$ ,  $NR^{25}R^{26}$ ,  $N=CR^{25}R^{26}$ ,  $NH_2$ , wobei  $R^{17}$  bis  $R^{24}$  eine gleiche  
 oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein  
 10 können,

$R^{25}, R^{26} = H$ , substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer  
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,

M = Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion

wobei die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

X und W eine kovalente Verknüpfung aufweisen und das in Reaktionsschritt c) eingesetzte  
 entsprechende Edukt gemäß Reaktionsschritt d) in einem aprotischen und unpolaren

Lösungsmittel hergestellt wird



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/13418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07F9/6574

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>SELENT D ET AL: "NEW PHOSPHORUS LIGANDS FOR THE RHODIUM-CATALYZED ISOMERIZATION/HYDROFORMYLATION OF INTERNAL OCTENES"</p> <p>ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 40, no. 9, 4 May 2001 (2001-05-04), pages 1696-1698, XP002234378</p> <p>ISSN: 0570-0833</p> <p>&amp; ANGEW. CHEM. INT. ED. SUPPORTING INFORMATION SHEETS 1-9, 'Online!</p> <p>Retrieved from the Internet: &lt;URL: <a href="http://www.wiley_vch.de/contents/jc_2002/2001/z16163_s.pdf">http://www.wiley_vch.de/contents/jc_2002/2001/z16163_s.pdf</a>&gt; 'retrieved on 2003-03-12!</p> <p>sas ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 2003

Date of mailing of the international search report

26/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 02/13418

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 06416 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS) 11 February 1999 (1999-02-11) the whole document ---	1-9
Y	GB 1 107 220 A (FARBWERKE HOECHST AG) 27 March 1968 (1968-03-27) cited in the application the whole document ---	1-9
P,Y	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2 May 2002 (2002-05-02) cited in the application the whole document -----	1-9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/13418

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9906416	A	11-02-1999	AU 8589698 A	22-02-1999
			AU 8589798 A	22-02-1999
			WO 9906416 A1	11-02-1999
			WO 9906418 A1	11-02-1999
			US 6069267 A	30-05-2000
			US 6031120 A	29-02-2000
GB 1107220	A	27-03-1968	DE 1280885 B	24-10-1968
			DE 1300573 B	07-08-1969
			BE 667036 A	17-01-1966
			CH 451195 A	15-05-1968
			DE 1545823 A1	08-01-1970
			FR 1441920 A	10-06-1966
			NL 6509236 A	17-01-1966
			US 3360528 A	26-12-1967
EP 1201675	A	02-05-2002	DE 10053272 A1	08-05-2002
			EP 1201675 A1	02-05-2002
			JP 2002193987 A	10-07-2002
			US 2002111487 A1	15-08-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07F9/6574

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>SELENT D ET AL: "NEW PHOSPHORUS LIGANDS FOR THE RHODIUM-CATALYZED ISOMERIZATION/HYDROFORMYLATION OF INTERNAL OCTENES"</p> <p>ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 40, Nr. 9, 4. Mai 2001 (2001-05-04), Seiten 1696-1698, XP002234378</p> <p>ISSN: 0570-0833</p> <p>&amp; ANGEW. CHEM. INT. ED. SUPPORTING INFORMATION SHEETS 1-9, 'Online!</p> <p>Gefunden im Internet: &lt;URL: <a href="http://www.wiley_vch.de/contents/jc_2002/2001/z16163_s.pdf">http://www.wiley_vch.de/contents/jc_2002/2001/z16163_s.pdf</a>&gt; 'gefunden am 2003-03-12! sas ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beslier, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99 06416 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS) 11. Februar 1999 (1999-02-11) das ganze Dokument ---	1-9
Y	GB 1 107 220 A (FARBWERKE HOECHST AG) 27. März 1968 (1968-03-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-9
P,Y	EP 1 201 675 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH) 2. Mai 2002 (2002-05-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/13418

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9906416 A	11-02-1999	AU 8589698 A	22-02-1999
		AU 8589798 A	22-02-1999
		WO 9906416 A1	11-02-1999
		WO 9906418 A1	11-02-1999
		US 6069267 A	30-05-2000
		US 6031120 A	29-02-2000
GB 1107220 A	27-03-1968	DE 1280885 B	24-10-1968
		DE 1300573 B	07-08-1969
		BE 667036 A	17-01-1966
		CH 451195 A	15-05-1968
		DE 1545823 A1	08-01-1970
		FR 1441920 A	10-06-1966
		NL 6509236 A	17-01-1966
		US 3360528 A	26-12-1967
EP 1201675 A	02-05-2002	DE 10053272 A1	08-05-2002
		EP 1201675 A1	02-05-2002
		JP 2002193987 A	10-07-2002
		US 2002111487 A1	15-08-2002